



Influência do Método Pechini Modificado na Formação de Fase e na Eficiência Fotocatalítica do CaTiO_3

Mateus Ferreira de Oliveira^{1*}(PQ), Ana Paula Jatahy da Silva¹(IC), Francisco Xavier Nobre¹(PQ).

¹Instituto Federal do Amazonas – IFAM, Campus Manaus Centro. Av. Sete de Setembro, 1975 - Centro, Manaus - AM, 69020-120.

*oliveirafrmateus@hotmail.com

Palavras-Chave: titanato de cálcio, Pechini modificado, fotocatalise.

Introdução

A crescente preocupação com os impactos ambientais decorrentes da liberação de efluentes industriais tem estimulado o desenvolvimento de tecnologias limpas e sustentáveis voltadas à remediação de poluentes orgânicos persistentes. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea surge como uma alternativa eficiente, baseada na ativação de semicondutores pela luz para gerar espécies oxidantes capazes de degradar contaminantes em meio aquoso [1-2].

Dentre os fotocatalisadores do tipo perovskita (ABO_3), o titanato de cálcio (CaTiO_3) destaca-se por apresentar alta estabilidade térmica e química, biocompatibilidade, natureza ecologicamente correta e baixo custo [3-4]. Sua estrutura ortorrômbica permite modificações estruturais e a geração de defeitos que favorecem o transporte de carga e aumentam a eficiência catalítica.

O método Pechini modificado, uma evolução da rota sol-gel convencional, utiliza precursores metálicos complexados com ácido cítrico e poliálcool (como etilenoglicol), permitindo a obtenção de partículas homogêneas e altamente cristalinas sob condições brandas. Comparado ao método sol-gel tradicional, essa abordagem oferece melhor controle sobre a estequiometria, menor tempo de síntese e formação de fases monofásicas com distribuição uniforme de tamanho de partícula [5].

Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo sintetizar nanopartículas monofásicas de CaTiO_3 pelo método Pechini modificado, avaliando a influência da temperatura de calcinação na formação de fase cristalina e o desempenho fotocatalítico do material na degradação do corante Rodamina B (RhB) sob irradiação ultravioleta.

Material e Métodos

A síntese do CaTiO_3 foi realizada pela rota Pechini modificada, a partir dos precursores isopropóxido de titânio, carbonato de cálcio, ácido cítrico, etilenoglicol e álcool isopropílico. Inicialmente, o hidróxido de titânio foi obtido a partir do isopropóxido de titânio pela adição lenta de NH_4OH até pH próximo de 12, com subsequente centrifugação e lavagem em água destilada. O sólido resultante foi dissolvido em uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol sob agitação e aquecimento a 80 °C, produzindo o citrato de titânio. Em seguida, adicionou-se carbonato de cálcio em proporção estequiométrica, mantendo a agitação constante até a formação de uma resina viscosa e translúcida, que foi submetida à aquecimento 80 °C por 4 h para eliminação da fração volátil. Após a secagem, o material foi levado à calcinação a 600, 700, 800 e 900 °C por 1 h.

A caracterização estrutural foi realizada por Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 60 kV e 50 mA, com varredura de 10° a 100° (2 θ) e passo de 0,02°. O refinamento de Rietveld, conduzido pelo *software* FullProf, utilizou a função de perfil Pseudo-Voigt para ajuste preciso das intensidades e determinação dos parâmetros de rede (LI et al., 2019). O tamanho médio dos cristalitos e a microdeformação foram calculados pelo método de Williamson–Hall, correlacionando a largura dos picos de difração com a tensão interna da rede.

A atividade fotocatalítica foi avaliada na degradação do corante Rodamina B (5 mg·L⁻¹) sob irradiação UVc ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$, 60 W). Em cada ensaio, 50 mL da solução de RhB e 50 mg de CaTiO_3 foram mantidos sob agitação e aeração contínuas. As alíquotas foram coletadas a cada 10 min durante 90 min e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (200–900 nm), e a degradação foi calculada a partir da variação da absorbância máxima a 554 nm, correspondente à Rodamina B.

Resultados e Discussão

Os padrões de DRX confirmaram que todas as amostras apresentaram fase única ortorrômbica (grupo espacial Pbnm), sem picos de impureza relacionados a CaO ou TiO_2 , indicando alta pureza e cristalinidade (Fig. 1). Tais resultados foram aos de encontro com os de [6-7]. O refinamento de Rietveld mostrou parâmetros de rede próximos $a = 5,39 \text{ \AA}$, $b = 5,44 \text{ \AA}$ e $c = 7,65 \text{ \AA}$, com volume de célula unitária $\approx 224 \text{ \AA}^3$. Pequenas variações entre as amostras refletem ajustes estruturais associados à eliminação de frações orgânicas e reorganização dos átomos de oxigênio durante o aquecimento.

A análise de tamanho de cristalito pelo método de Williamson–Hall indicou valores entre 27 e 39 nm, sendo o menor tamanho e maior microdeformação observados para 700 °C. Essa combinação de menor tamanho e leve distorção cristalina favorece a geração de defeitos pontuais e vacâncias de oxigênio, que funcionam como armadilhas para elétrons e buracos, reduzindo a taxa de recombinação das cargas fotogeradas e aumentando a eficiência fotocatalítica. Tais defeitos são determinantes para o aprimoramento do desempenho fotocatalítico de perovskitas do tipo CaTiO_3 [8]. Nos ensaios fotocatalíticos, todas as amostras de CaTiO_3 demonstraram capacidade de degradação da Rodamina B (RhB) sob irradiação UVc, evidenciando o potencial do material como semicondutor ativo [9]. Entretanto, a eficiência foi fortemente dependente da temperatura de calcinação. A amostra de 700 °C apresentou o melhor desempenho, alcançando aproximadamente 95% de degradação do corante após 90 minutos de irradiação, comportamento semelhante ao

reportado em estudos prévios sobre perovskitas sintetizadas por rotas sol-gel [3].

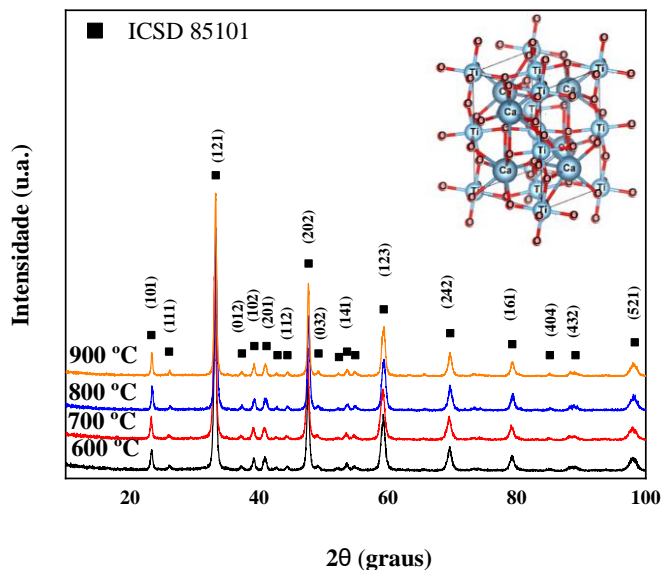


Figura 1. Padrões de difração de raios X das amostras de CaTiO_3 calcinadas em diferentes temperaturas (600–900 °C), mostrando a formação da fase ortorrômbica Pbnm.

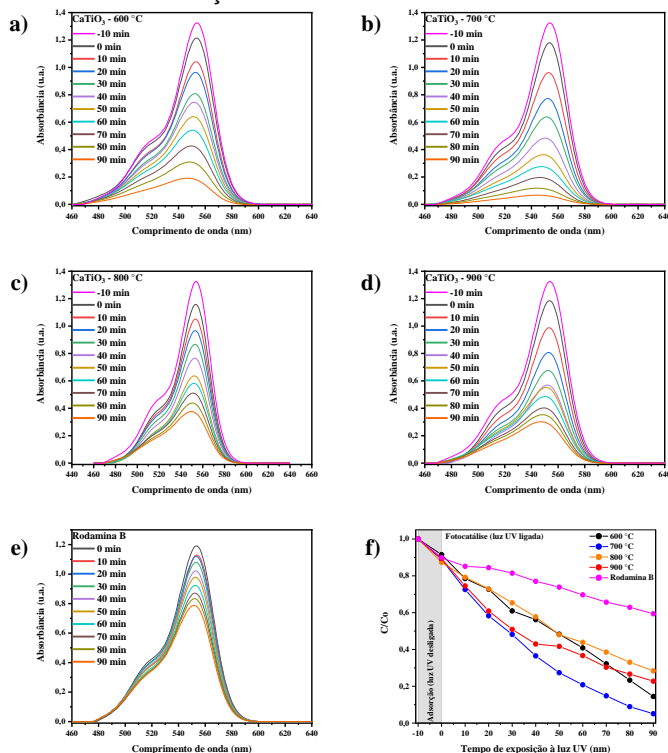


Figura 2. Degradação fotocatalítica da Rodamina B sob luz UVc para as amostras de CaTiO_3 calcinadas em diferentes temperaturas, evidenciando a eficiência superior da amostra 700 °C.

O desempenho superior do CaTiO_3 700 °C está diretamente relacionado à sua estrutura cristalina ordenada, alto grau de pureza e tamanho de cristalito nanométrico, que resultam em melhor separação e mobilidade das cargas fotoexcitadas. Chen *et al.* [2] observaram comportamento análogo para amostras de CaTiO_3 dopadas, relatando que a otimização da cristalização e da área superficial leva à máxima eficiência na degradação de corantes orgânicos.

Assim, a temperatura de 700 °C representa a condição ideal de equilíbrio entre cristalinidade, tamanho de partícula e densidade de defeitos ativos, maximizando a absorção de radiação UV e o transporte de cargas fotogeradas. Esses

achados reforçam que o CaTiO_3 obtido pelo método Pechini modificado apresenta desempenho comparável ou superior ao de perovskitas preparadas por rotas convencionais, configurando-se como um material fotocatalítico promissor para a degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

Conclusões

O método Pechini modificado mostrou-se eficiente na obtenção de nanopartículas monofásicas e altamente cristalinas de CaTiO_3 . A variação da temperatura de calcinação influenciou diretamente as propriedades estruturais e o desempenho fotocatalítico, sendo a amostra calcinada a 700 °C a que apresentou o melhor equilíbrio entre cristalinidade, tamanho de cristalito e atividade catalítica. Esses resultados evidenciam que o CaTiO_3 sintetizado a 700 °C é um fotocatalisador promissor para a degradação de poluentes orgânicos, constituindo uma alternativa sustentável e economicamente viável a semicondutores convencionais como o TiO_2 .

Agradecimentos

Agradecimentos à FAPEAM, pela bolsa cedida ao autor Mateus Ferreira de Oliveira e ao GREEN Group, pertencente ao IFAM-CMC.

Referências

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- [2] Chen, M. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of Na⁺-co-doped $\text{CaTiO}_3\text{:Eu}^{3+}$ photocatalysts for methylene blue degradation. *Ceramics International*, v. 46, n. 8, Part B, p. 12111–12119, 2020.
- [3] Li, Z. *et al.* Photocatalytic activity of CaTiO_3 perovskite: influence of synthesis conditions and morphology. *Ceramics International*, v. 45, p. 15672–15680, 2019.
- [4] Silva, R. S. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of calcium titanate obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 287, 126225, 2022.
- [5] Pessoa Júnior, W. A. G. *et al.* Modified Sol-gel synthesis of LiNbO_3 : Rietveld refinement, morphology, optical properties and high photocatalytic performance over RhB dye. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 46, dez. 2025.
- [6] Anjelin Ursula Portia, S. *et al.* Effect of annealing temperature on structural, optical and visible light photocatalytic performance of CaTiO_3 catalysts synthesized by simple sol-gel technique. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 119, n. June, p. 108051, 2020.
- [7] Zhang, H. *et al.* Construction of cubic CaTiO_3 perovskite modified by highly-dispersed cobalt for efficient catalytic degradation of psychoactive pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 459, n. August, p. 132191, 2023.
- [8] Han, C. *et al.* Photocatalytic activity of CaTiO_3 synthesized by solid state, sol-gel and hydrothermal methods, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v. 81, 2017, 806–813.
- [9] HUANG, Y. *et al.* The application of perovskite materials in solar water splitting. *Journal of Semiconductors*, v. 41, n. 1, 2020.